

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-181876

(43)Date of publication of application : 21.07.1995

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/028
G03H 1/04

(21)Application number : 05-327244

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor : TOBA YASUMASA

KANO YOSHINORI

YAMAGUCHI TAKEO

YASUIKE MADOKA

(54) HOLOGRAM RECORDING MATERIAL, HOLOGRAM RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION OF HOLOGRAM USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hologram recording material and hologram recording medium having a high sensitivity over a wide wavelength region, chemical stability, excellent resolution, diffraction sensitivity and transparency and excellent light resistance and a process for production of a hologram by using this material and this medium.

CONSTITUTION: This hologram recording material contains a high-molecular polymer without having an arom. ring or heterocycle in the molecule (A), a monomer contg. a sulfur atom and an aliphatic condensed polycyclic group in the molecule (B), visible light sensitizing dye (C) and a photopolymerization initiator (D). This hologram recording medium is obtained by forming this hologram recording material as a photosensitive film on a base material. This process for production of the hologram comprises subjecting the hologram recording medium to hologram exposing, then applying light or heat thereto at the time of forming the hologram by using the hologram recording medium described above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other]

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

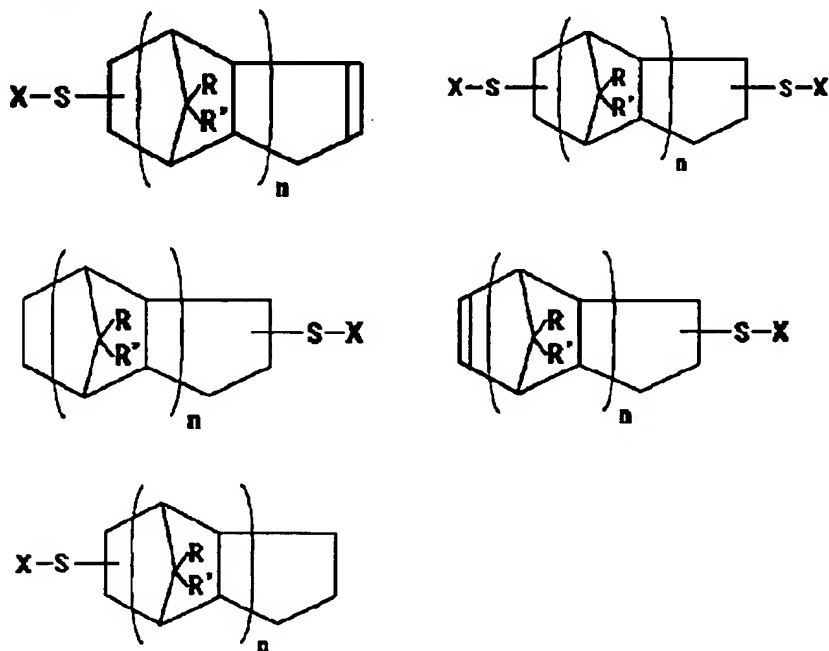
[Claim(s)]

[Claim 1] The macromolecule polymer (A) which does not have a ring or heterocycle in intramolecular, the monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular, light sensitizing dye (C), the hologram record ingredient containing a photopolymerization initiator (D).

[Claim 2] The hologram record ingredient with which the monomer (B) in claim 1 which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular is characterized by being either of the compounds which is expressed by the general formula (1).

[Formula 1]

一般式 (1)



(However, as for integer [of 1 or 2], R, and R', a hydrogen atom or an alkyl group, and S express [n] the polymerization nature substituent in which sulfur atom, X, and X' contains an acryloyl radical, a methacryloyl radical, or one or more allyl group)

[Claim 3] The hologram record medium with which a hologram record ingredient according to claim 1 forms a sensitization layer, and changes on a transparent base material optically.

[Claim 4] The manufacture approach of the hologram characterized by applying light or heat after carrying out hologram exposure of the hologram record medium according to claim 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hologram record ingredient and hologram record medium which were brought into the large wavelength field, are high sensitivity, are stability chemically, and were excellent in resolution, diffraction efficiency, and transparency, and were excellent in lightfastness, and the manufacture approach of a hologram using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] After exposing conventionally the hologram record medium which consists of a photopolymer to the interference pattern of a radiant ray as the manufacture approach of a hologram using a photopolymer, the method of performing the development by the developer is proposed. For example, it sets to JP,62-22152,B. The sensitized material which combined the polyfunctional monomer and photopolymerization initiator which have two or more ethylene nature unsaturated bonds with the polymer which should turn into support The 1st process exposed to the interference pattern of a radiant ray, the 2nd process which this sensitized material is processed [process] with the 1st solvent, and makes this sensitized material swell, The manufacture approach of the hologram using a photopolymer characterized by coming to provide the 3rd process which it processes [process] with the 2nd scarce solvent of a swelling operation, and makes this sensitized material contract is indicated. Although the hologram which was excellent in points, such as diffraction efficiency, resolution, and environmental capability-proof, can be manufactured if the well-known technique concerned is followed The complicated nature on manufacture of having adopted the wet process process in manufacture of a hologram, or it is inferior to a sensibility property and a sensitization wavelength area property, Moreover, it had a fault, like problems, such as a fall of the transparency by the development unevenness and milkiness resulting from the opening produced at the time of solvent immersion actuation or a crack, arise.

[0003] On the other hand, the hologram record ingredient which can manufacture a hologram only by interference exposure as only down stream processing is known for "applied optics", the 15th volume, No. 2, and 534 pages (1976) as a well-known technique, without needing the development process by the developer in the production process of a hologram. This consists of combination of the monomer of a low refractive index, and the nonresponsive matter of a high refractive index. Furthermore, in JP,3-36582,A and JP,3-249785,A, the hologram record ingredient characterized by combining the allyl compound monomer from which a refractive index and polymerization nature are different, and an acrylic monomer is indicated. If this well-known technique is followed, it is proved by a "holographic display study group report", the 10th volume, No. 1, and 3 pages (1990) that the volume phase mold hologram of high diffraction efficiency can be manufactured. However, since they was using the monomer which has a fluidity as a principal component, each of these well-known techniques needed to perform beforehand processing for controlling the fluidity of a film, such as heat-treating before hologram exposure, and actuation became complicated and they had a fault, like control of thickness is difficult.

[0004] Moreover, the hologram record ingredient (reaching) using the photopolymer similarly which can manufacture a hologram only by interference exposure, or its manufacturing method is indicated. For example, in JP,2-3081,A, the photopolymerization nature constituent for hologram record and the element for refractive-index images which are characterized by consisting of the thermoplastic

polymer of solvent fusibility, a liquid ethylene nature monomer, and a photopolymerization initiator are indicated. In this photopolymerization nature constituent for hologram record, in order to enlarge the refractive-index modulation produced in the exposure to the interference pattern of a radiant ray, either the polymer or the monomer consists of combination of the ingredient which has a substituent containing a ring or a halogen atom. However, we were anxious about the xanthochroism of the hologram under exposure among an environment by use of the compound of these aromaticity or halogen atom content, and a hologram record ingredient which does not use the compound group containing the ingredient which raises weatherability further, i.e., aromatic series, and a halogen atom was desired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the hologram record ingredient and hologram record medium which were brought into the large wavelength field, are high sensitivity, are stability chemically, and were excellent in resolution, diffraction efficiency, and transparency, and were excellent in lightfastness, and the simple manufacture approach of a hologram using it.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons result in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in consideration of the above many points that the above-mentioned purpose should be attained.

[0007] Namely, the macromolecule polymer with which invention of the first of this invention does not have a ring or heterocycle in intramolecular (A), It is the hologram record ingredient which contains the monomer (B) containing a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical, light sensitizing dye (C), and a photopolymerization initiator (D) in intramolecular. The second invention It is the hologram record medium with which this hologram record ingredient forms a film, and changes on a transparent base material optically. The third invention After carrying out hologram exposure of this hologram record medium in creating a hologram using this hologram record medium, it is the manufacture approach of the hologram characterized by applying light or heat.

[0008] Hereafter, this invention is explained extensively. First, the macromolecule polymer (A) which does not have in intramolecular the ring or heterocycle used by this invention is illustrated. As this main thing, the homopolymer of a vinyl monomer or the copolymer of two or more components is raised. For example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, neopentyl one, hexyl, heptyl, Octyl, nonyl, dodecyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-ethyl butyl, 1, 3-dimethyl butyl, 2-ethylhexyl, 2-methyl pentyl, cyclohexyl, adamantyl, isobornyl, The shape of a chain, such as dicyclopentanyl and tetrahydrofurfuryl, the shape of branching, the polymer of the acrylic ester (meta) monomer of annular alkyl, The polymer of the acrylic ester monomer which has hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, and 4-hydroxy butyl, (meta), The polymer of the acrylic ester (meta) monomer containing epoxy groups, such as glycidyl (meta) acrylate, The polymer of the acrylic ester (meta) monomer containing amino groups, such as N and N-dimethylaminoethyl, N, and N-diethylaminoethyl and t-butylamino ethyl, The polymer of the vinyl monomer containing carboxyl groups, such as an acrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, and 2-(meta) acryloyloxypropyl hexahydrophthalic acid, (Meta) The polymer of phosphoric-acid radical content (meta) acrylic ester monomers, such as ethyleneoxide denaturation phosphoric-acid (meta) acrylate, The polymer of vinyl monomers, such as acrylamide, N-butyl acrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-vinyl pyrrolidone, acrylonitrile, vinyl acetate, vinyl butyral, a vinyl acetal, and a vinyl formal, is raised. Furthermore, the copolymer of two or more components of these vinyl monomer is mentioned.

[0009] Especially, in this invention, polyvinyl acetate, a polyvinyl butyral, a polyvinyl acetal, and a polyvinyl formal are raised as what that does not have a ring or heterocycle in intramolecular and is desirable as a giant-molecule polymer (A).

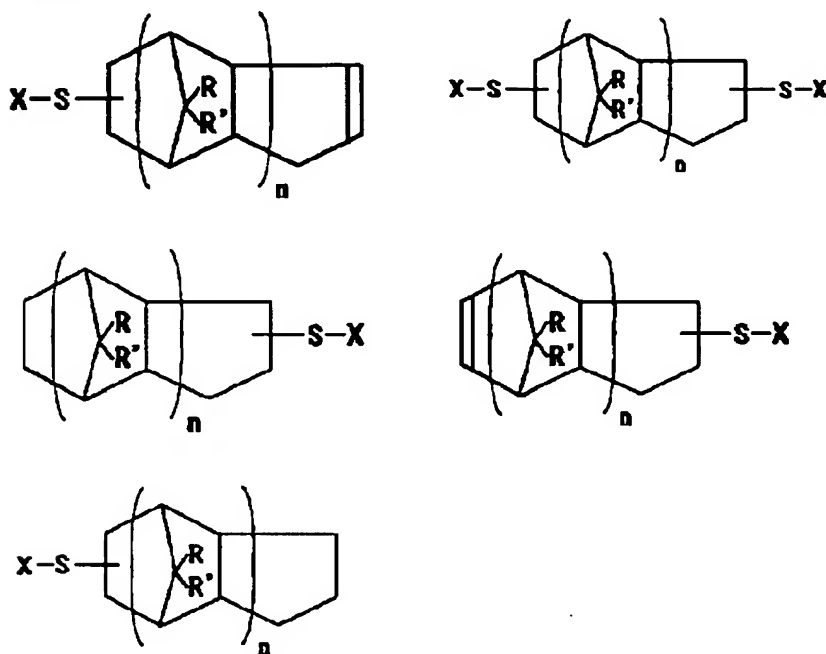
[0010] Below, the monomer (B) which is used by this invention and which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular is explained. With the monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular here To intramolecular, bicyclic terpene frames and bicyclo pentadienes, such as a PINANIRU radical, a bornyl radical, an isobornyl radical, and a Foehn thienyl radical, What has

aliphatic series condensed multi-ring structures, such as a tricyclo pentadiene frame, is shown. For example, isobornyl thio acrylate, isobornyl thio methacrylate, Norbornyl thio acrylate, norbornyl thio methacrylate, Bornyl thio acrylate, bornyl thio methacrylate, PINANIRU thio acrylate, PINANIRU thio methacrylate and these ethylene oxide, the acrylate by which propylene oxide denaturation was carried out and methacrylate, and an ant rate are mentioned.

[0011] Furthermore, as an especially desirable thing, it is a general formula (1) as a monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular in this invention.

[0012]

[Formula 2]
一般式 (1)



It is raised that it is either of the compounds which is expressed with (however, a hydrogen atom or an alkyl group, and S express [n] the polymerization nature substituent in which sulfur atom, X, and X' contains an acryloyl radical, a methacryloyl radical, or one or more allyl group as for integer [of 1 or 2], R, and R').

[0013] As a monomer (B) which was suitable for such a purpose and which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular, the sulfur-containing acrylic ester indicated by the ** sulfur methacrylic ester indicated by JP,5-11108,B, the tricyclodecane ethylene oxide denaturation (meta) acrylic-acid monomer indicated by JP,62-283109,A, the tricyclodecane ethylene oxide denaturation (meta) acrylic-acid polymerization nature monomer indicated by JP,63-268707,A, and JP,5-230013,A is mentioned, for example.

[0014] Since the monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in the intramolecular of these single strings has a high refractive index, A large refractive-index difference with the macromolecule polymer (A) which does not have a ring or heterocycle in intramolecular can be taken. When hologram record by the interference pattern of a radiant ray is performed, it becomes possible to raise extremely the lightfastness of the hologram which the hologram which has high diffraction efficiency was made to create, and things were made, and was optically formed highly [transparency] since xanthochroism was very low.

[0015] Below, the light sensitizing dye (C) used by this invention is explained. These give absorption to the light of a visible region, and they are added in order to raise the activity over light. As an example of such light sensitizing dye (C) The partial saturation ketones represented by a chalcone derivative, the dibenzal acetone, etc. 1, 2-diketone derivative which are represented by benzyl, the camphor quinone, etc., A benzoin derivative, a fluorene derivative, a naphthoquinone derivative, an anthraquinone derivative, A xanthene derivative, a thioxanthene derivative, a xanthone

derivative, a thioxan ton derivative, A coumarin derivative, a keto coumarin derivative, a styryl derivative, a cyanine derivative, A merocyanine derivative, an oxo-Norian derivative, an acridine derivative, an azine derivative, A thiazin derivative, an oxazine derivative, an indoline derivative, an azulene derivative, An AZURENIUMU derivative, a squarylium derivative, a porphyrin derivative, A tetra-phenyl porphyrin derivative, a thoria reel methane derivative, a tetra-benzoporphyrin derivative, A tetra-pyrazino porphyrazine derivative, a phthalocyanine derivative, a tetraaza porphyrazine derivative, A tetra-kino KISARIO porphyrazine derivative, a naphthalocyanine derivative, A pyrylium derivative, a thio pyrylium derivative, the Thet Rafi Lynne derivative, An annulene derivative, a SUPIRO pyran derivative, a SUPIRO oxazine derivative, a thio SUPIRO pyran derivative, An organic ruthenium complex etc. is mentioned. Still more specifically The volumes for big river HARASHIN, The coloring matter and the sensitizer of a publication are mentioned to the volumes on volume [for "coloring matter handbook" (1986, Kodansha) big river HARASHIN], and "chemistry of functional coloring matter" (1981, CMC) Ikemori *****, and a "special function ingredient" (1986, CMC). Two or more sorts of these may be used by the ratio of arbitration if needed.

[0016] Below, the photopolymerization initiator (D) used by this invention is explained. By considering as a constituent combining light sensitizing dye (C), the activity over light is raised and it is added by the purpose used as a very high sensitivity hologram record ingredient.

[0017] As a photopolymerization initiator (D) suitable for such a purpose 2 and 2 -- the - screw (o-chlorophenyl) -4, 4', and '5, 5' -- the - tetra-phenyl -1 and 1' -- a bis-imidazole derivative like - biimidazole or bis(2, 4, 5-triphenyl) imidazolyl -- An organic azide compound like an N-aryl glycine derivative [like N-phenylglycine], 4, and 4'-diazido chalcone, titanocene given in JP,61-151197,A, an aluminum NATO complex given in JP,3-209477,A, etc. are raised.

[0018] As a desirable photopolymerization initiator (D), they are British JP,1388492,B and tris (TORIKURORO methyl) given in JP,53-133428,A. - 2, such as 2, 4, and 6-triazine, 4, 6-permutation triazine compound, Organic peroxide, such as 3 [JP,59-189340,A and given in JP,60-76503,A], and a 3 '4, 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone, JP,1-54440,A, the European Patent No. 109851, the European Patent No. 126712, "Journal OBU imaging Science (J. Imag.Sci.)", N-alkoxy pyridinium salt, such as the 30th volume, a metal arene complex given in the 174th page (1986), and 1-methoxy-4-phenyl pyridinium tetraphenyl borate given in JP,63-142345,A, Diphenyliodonium hexafluorophosphate, II (p-tolyl) iodonium hexafluorophosphate, II (p-tert-buthylphenyl) iodonium hexafluorophosphate, Diaryl iodonium salts, such as diphenyliodonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium hexafluorophosphate, diphenyl phenacyl sulfonium hexafluoroantimonate, Sulfonium salt, such as dimethyl phenacyl sulfonium hexafluorophosphate and benzyl-4-hydroxy phenylmethyl sulfonium hexafluoroantimonate, Onium salt, such as oxo-sulfonium salt, such as TETORAFENIRU oxo-sulfonium hexafluorophosphate, etc. is raised.

[0019] As a desirable photopolymerization initiator (D), sulfonium organic boron complexes, such as iodonium organic boron complexes, such as diphenyliodonium (n-butyl) triphenyl borate given in JP,3-704,A, and diphenyl phenacyl sulfonium (n-butyl) triphenyl borate, dimethyl phenacyl sulfonium (n-butyl) triphenyl borate, etc. are raised especially.

[0020] Moreover, the hologram record ingredient of this invention can add thermal polymerization inhibitor in order to prevent the polymerization at the time of preservation. As an example of the thermal polymerization inhibitor which can be added into the hologram record ingredient of this invention, p-methoxy phenol, hydroquinone, alkylation hydroquinone, a catechol, a tert-butyl catechol, phenothiazin, etc. can be raised, and, as for these thermal polymerization inhibitors, it is desirable to be added in the range of 0.001 to 5 weight section to the compound 100 weight section which has the ethylene nature unsaturated bond in which a radical polymerization is possible.

[0021] Moreover, the hologram record ingredient of this invention is the purpose which controls a polymerization further, and it is possible to add the polymerization promotor represented by an amine, a thiol, disulfide, etc., a chain transfer catalyst, etc. As an example of the polymerization promotor which can be added into the hologram record ingredient of this invention, or a chain transfer catalyst, amines, such as triethanolamine and N,N-diethylaniline, thiols given [USP / No. 4414312] in JP,64-13144,A, disulfide given in JP,2-291561,A, thione given [USP / No. 3558322] in JP,64-17048,A, and O-acyl thio hydronalium KISAMETO given in JP,2-291560,A and N-alkoxy

pyridine thione are raised, for example. The hologram record ingredient of this invention may be further used according to the purpose, mixing with deoxidizers, such as a phosphine, phosphonate, and phosphite, a reducing agent, an antihalation agent, a plasticizer, a leveling agent, an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, etc.

[0022] The macromolecule polymer with which the hologram record ingredient of use by this invention does not have a ring or heterocycle in intramolecular (A), The monomer which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular (B), It is possible to dissolve light sensitizing dye (C) and a photopolymerization initiator (D) into a suitable solvent at a rate of arbitration, to form the obtained solution as a film on a transparent base material optically, and to use it as a hologram record medium. The compounding ratio of each component of the hologram record ingredient of use by this invention The macromolecule polymer (A) which does not have a ring and heterocycle in intramolecular in essence preferably to all hologram record ingredients 10 - 90 % of the weight, The monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular still more preferably preferably 30 to 70% of the weight 10 - 90 % of the weight, A photopolymerization initiator (D) uses [light sensitizing dye (C)] 0.01 to 1% of the weight still more preferably 0.001 to 10% of the weight preferably 0.01 to 1% of the weight still more preferably 0.001 to 10% of the weight 30 to 70% of the weight still more preferably. Moreover, as for light sensitizing dye (C), it is desirable to prepare concentration so that the permeability to the laser light for an exposure in the time of forming as a film on a transparent base material optically, and considering as a hologram record medium may become 10% or more. By choosing such a compounding ratio, the hologram record ingredient which has high diffraction efficiency and a high sensibility property can be obtained.

[0023] This is used [by dissolving the hologram record ingredient of the above presentation ratios in a suitable solvent] as a hologram record medium by making it form as a film on base materials, such as a glass plate, a plastic sheet, and plastic film, directly by using a spin coater, a roll coater, a knife coating machine, or a bar coating machine. The hologram record medium obtained here may form the protective layer for oxygen cutoff on the film further. A protective layer is ***** about the film or plates made from plastics, such as polyolefine, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, or polyethylene terephthalate. Moreover, ***** is also good in a glass plate. Moreover, in order to raise airtightness between a protective layer and a film (reaching) or between a base material and a film, a binder or an organic solvent may be made to exist. After fixing to an electrode holder etc. so that it may not be influenced of vibration, the hologram record medium obtained by making it like above irradiates light laser, such as helium-Cd laser, Ar ion laser, helium-Ne laser, Kr ion laser, and ruby laser, and performs hologram record. An example of optical system is shown in Fig. 1. Thus, the recorded hologram needs to apply light or heat for fixing of a part for an unexposed part, and a part with little light exposure. The light or ultraviolet radiation, such as a carbon arc lamp besides the light laser shown previously, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, a fluorescent lamp, and a tungsten lamp, are used for light. Moreover, as for heat, it is desirable to heat between 40 degrees C and 160 degrees C. Furthermore, light and heat may be applied to coincidence or light and heat may be separately applied to this hologram by which hologram record was carried out. Moreover, actuation of exfoliating a protective layer before and after applying light or heat may be performed.

[0024]

[Function] The hologram record ingredient of use by this invention is characterized by including the macromolecule polymer (A) which does not have a ring or heterocycle in intramolecular, the monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular, light sensitizing dye (C), and a photopolymerization initiator (D). It is thought that the polymerization of the monomer (B) which light sensitizing dye (C) will absorb and excite laser light to the hologram record medium created using this hologram record ingredient if hologram exposure is carried out, and this induces decomposition of a photopolymerization initiator (D), and generates a free radical, consequently contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular is carried out. Under the present circumstances, although interference of light takes place in a hologram record medium according to hologram exposure, in the strong part of interferential action, the polymerization reaction of the monomer (B) which contains a sulfur atom

and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular arises. Here, a refractive-index difference arises between the polymerization object produced by this polymerization reaction, and the macromolecule polymer (A) which does not have a ring or heterocycle in intramolecular, and a hologram is formed.

[0025] Furthermore, after hologram exposure, by adding the tail end process by light or heat, the polymerization of the unreacted monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular is promoted, it is chemically stable and a hologram without aging is manufactured. Moreover, extant light sensitizing dye (C) is effectively decolorized by down stream processing, and the transparency of a hologram is made to improve by it after this. On the other hand, since both the macromolecule polymer (A) and the monomer (B) are characterized by using the compound which does not have a ring or heterocycle for the intramolecular, the hologram record ingredient of use by this invention came to have the features, like the formed hologram does not yellow also in long duration exposure to actinic rays, such as sunlight.

[0026]

[Example] Based on an example, this invention is explained more to a detail below. In each following example, especially, the section expresses the weight section, as long as there is no notice.

[0027] Polyvinyl acetate as a giant-molecule polymer (A) which does not have example 1 ring or heterocycle in intramolecular The 100 sections, Dicyclopentanil JICHIOCHI acrylate (refractive index = 1.51) as a monomer (B) which contains a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical in intramolecular The 90 sections, The sensitization liquid which consists dichloromethane of the 1000 sections considering diphenyliodonium hexafluorophosphate as the 2.5 sections and a solvent considering a 3 and 3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin) as the one section and a photopolymerization initiator (D) was prepared as light sensitizing dye (C). The 10-mil applicator was used and applied on the 100x125x3mm glass plate, this sensitization liquid was dried for 10 minutes in 50-degree C oven, and the hologram record medium was created. The thickness of the sensitization layer after desiccation was 29 micrometers. 10% water solution of polyvinyl alcohol was further applied to this by the 3-mil applicator as a protective layer at the sensitization layer side. The optical system for hologram creation shown in this hologram record medium at drawing 1 is used, and it is 488nm light of Ar ion laser by two beam interference Light exposure 10 mJ/cm² Hologram exposure was performed. After carrying out hologram exposure, one side of the further 2 flux of lights was intercepted, and it exposed to the same light exposure as hologram exposure, and it was left in 100-degree-C oven after that for 1 hour. Diffraction efficiency was measured with the ART25C mold spectrophotometer made from Jasco Industry. This equipment can install a photograph multimeter with a slit with a width of face of 3mm on a periphery with a radius [centering on a sample] of 20cm. Incidence of the homogeneous light with a width of face of 0.3mm was carried out to the sample at the include angle of 45 degrees, and the diffracted light from a sample was detected. The ratio of the biggest value except specular reflection light and the value when not placing a sample but receiving direct incident light was made into diffraction efficiency. The result of the diffraction efficiency of the obtained hologram, playback wavelength, shelf life, and a radiationproofing test was shown in Table 2.

[0028] as the example 1 of a comparison - an example of 5 comparisons, it is each 90 ***** instead of dicyclopentanil dithio acrylate by the same approach as an example 1 about phenoxy ethyl acrylate (refractive index = 1.52), laurylacrylate (refractive index = 1.44), tetrahydrofurfuryl acrylate (refractive index = 1.46), cyclohexyl acrylate (refractive index = 1.46), and triethylene glycol diacrylate (refractive index = 1.46) -- it carried out using the record medium. Although the hologram which has 80% of diffraction efficiency was obtained in the case (example 1 of a comparison) where phenoxy ethyl acrylate is used, it yellowed by the radiationproofing test (for 25 degrees C, 50,000 luxs, and ten days) in fade meter. Moreover, the hologram was not obtained in any examples other than phenoxy ethyl acrylate (examples 2-5 of a comparison).

[0029] The hologram was created for the macromolecule polymer (A) which does not have in intramolecular the ring or heterocycle shown in Table 1 instead of like two to example 5 example 1 using the 100 ***** hologram record medium. [polyvinyl acetate] A result is shown in Table 2. The hologram good in any case was obtained.

[0030] The hologram was created for the monomer (B) containing a sulfur atom and an aliphatic series condensed multi-ring radical instead of dicyclopentanyl dithio acrylate like six to example 11 example 1 using 90 ***** hologram record medium to the intramolecular shown in Table 3. A result is shown in Table 4. The hologram good in any case was obtained.

By the same approach as 12 to example 16 example 1, the hologram was created for the light sensitizing dye (C) shown in Table 5 instead of the 3 and 3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin) using 1 weight ***** hologram record medium. A result is shown in Table 6. The hologram good in any case was obtained.

By the same approach as 17 to example 20 example 1, the hologram was created for the photopolymerization initiator (D) shown in Table 7 instead of diphenyliodonium hexafluorophosphate using the 2.5 weight ***** hologram record medium. A result is shown in Table 8. The hologram good in any case was obtained.

[0031]

[Table 1]

実施例	芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体 (A)	屈折率	露光量 (mJ/cm ²)
1	ポリビニルアセテート	1.47	10
2	ポリビニルブチラール	1.48	10
3	ポリ (イソブチルメタクリレート)	1.48	15
4	ポリ (イソブチルメタクリレート) / ポリ (メチルメタクリレート) = 90 / 10 の共重合体	1.48	15
5	ポリビニルホルマール	1.47	10

[0032]

[Table 2]

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性* (日)	耐光性** (日)
1	70	485	>180	変化なし
2	60	485	>180	変化なし
3	60	485	>180	変化なし
4	60	485	>180	変化なし
5	70	485	>180	変化なし

*) 25℃、60% RH 保存下における耐久性

**) フェードメーター (25℃、5万ルクス) に10日間放置

[0033]

[Table 3]

実施例	分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー (B)	屈折率	露光量 (mJ/cm ²)
6	イソボルニルチオアクリレート	1.49	15
7	ジシクロペンタニルチオアクリレート	1.50	10
8	ジシクロペンタニルチオメタクリレート	1.50	20
9	ジシクロペンタニルジチオメタクリレート	1.51	20
10	トリシクロペンタニルチオアクリレート	1.52	15
11	トリシクロペンタニルジチオアクリレート	1.52	10

[0034]

[Table 4]

実施例	回折効率 (%)	プレイバック 波長 (nm)	保存性 [*] (日)	耐光性 ^{**}
6	50	485	>180	変化なし
7	60	485	>180	変化なし
8	60	485	>180	変化なし
9	70	485	>180	変化なし
10	80	485	>180	変化なし
11	80	485	>180	変化なし

^{*}) 25℃、60%RH保存下における耐久性

^{**})フェードメーター (25℃、5万ルクス) に10日間放置

[0035]

[Table 5]

実施例	可視光増感色素 (C)	露光量 (nJ/cm ²)
12	ロース ⁺ ヘンカール	30
13	4,4'-ジ ⁺ メチルアミノカルコン	20
14	4,4'-ビス(ジ ⁺ メチルアミノ)ヘンカールアセトン	20
15	3,3'-ジ ⁺ エチル-2,2'-オキカルボ ⁺ シアニョ ⁺ イト ⁺	10
16	2-(p-ジ ⁺ メチルアミノスチリル)-1,3,3-トリメチル-3H-イント ⁺ リウム ⁺ イト ⁺	10

[0036]

[Table 6]

実施例	回折効率 (%)	プレイバック 波長 (nm)	保存性 [*] (日)	耐光性 ^{**}
12	70	485	>180	変化なし
13	70	485	>180	変化なし
14	70	485	>180	変化なし
15	70	485	>180	変化なし
16	70	485	>180	変化なし

^{*}) 25℃、60%RH保存下における耐久性

^{**})フェードメーター (25℃、5万ルクス) に10日間放置

[0037]

[Table 7]

実施例	光重合開始剤 (D)	露光量 (nJ/cm ²)
17	ビス(tert-ブチルフェニル)ヨード ⁺ ニウム ⁺ ヘキサフルオロ ⁺ オキサフェート	15
18	ジ ⁺ フェニルヨード ⁺ ニウム ⁺ -n-ブチルトリフェニル ⁺ レート	5
19	ジ ⁺ メチルフェニル ⁺ ニウム ⁺ -n-ブチルトリフェニル ⁺ レート	8
20	ジ ⁺ フェニル ⁺ ニウム ⁺ -n-ブチルトリフェニル ⁺ レート	8

[0038]

[Table 8]

実施例	回折効率 (%)	プレイバック 波長 (nm)	保存性 [*] (日)	耐光性 ^{**}
17	70	485	>180	変化なし
18	70	485	>180	変化なし
19	70	485	>180	変化なし
20	70	485	>180	変化なし

^{*}) 25℃、60%RH保存下における耐久性

^{**})フェードメーター (25℃、5万ルクス) に10日間放置

[0039]

[Effect of the Invention] The hologram which crossed to the large wavelength field, is chemically stable at high sensitivity, and gave high resolution, high diffraction efficiency, and high transparency, and was excellent in lightfastness is manufactured simple by using the manufacture approach of a hologram using the hologram record ingredient of this invention, the medium for hologram record, and it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The block diagram of the 2 flux-of-light aligner for hologram creation

[Description of Notations]

- 1: Laser oscillation equipment
- 2: Mirror
- 3: Lens
- 4: Spatial filter
- 5: Base material (glass plate)
- 6: Hologram sensitization layer
- 7: Protective layer (polyvinyl alcohol film)

[Translation done.]

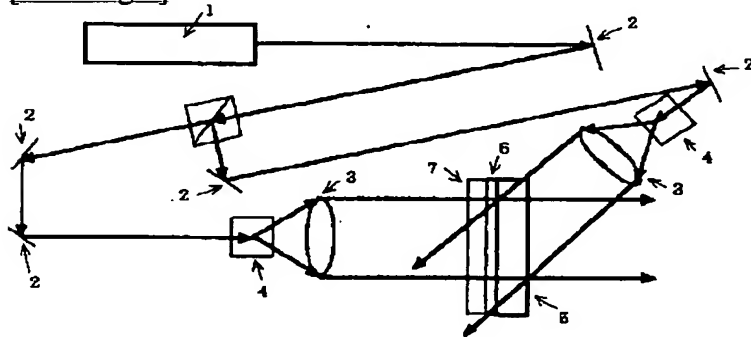
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 8 1 8 7 6

(43) 公開日 平成7年 (1995) 7月21日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H	1/02			
G 0 3 F	7/004	5 2 1		
	7/027	5 0 1		
	7/028			
G 0 3 H	1/04			
審査請求		未請求	請求項の数 4	OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-327244

(22) 出願日 平成5年 (1993) 12月24日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 鳥羽 泰正

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鹿野 美紀

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 山口 岳男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録材料、ホログラム記録媒体およびそれを用いたホログラムの製造方法

(57) 【要約】

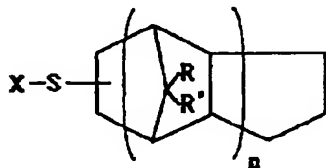
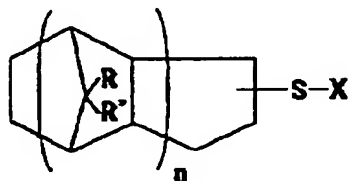
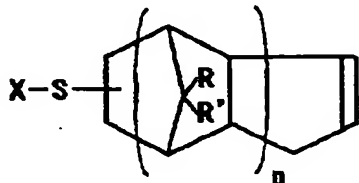
【目的】 広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定性であり、解像度、回折効率、透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録材料およびホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体 (A)、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー (B)、可視光増感色素 (C)、光重合開始剤 (D) を含むことを特徴とするホログラム記録材料と、該ホログラム記録材料を基材上に感光膜として形成して成ることを特徴とするホログラム記録媒体、および該ホログラム記録媒体を用いてホログラムを作成するにあたって、該ホログラム記録媒体をホログラム露光したのち、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体 (A)、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー (B)、可視光増感色素 (C)、光重合開始剤 (D) を含むホログラム記録材料。

一般式 (1)



(ただし、n は 1 または 2 の整数、R、R' は水素原子もしくはアルキル基、S は硫黄原子、X、X' はアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基のいずれかを一つ以上含む重合性置換基を表す)

【請求項 3】 請求項 1 記載のホログラム記録材料が、光学的に透明な基材上に感光層を形成して成るホログラム記録媒体。

【請求項 4】 請求項 3 記載のホログラム記録媒体を、ホログラム露光した後、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

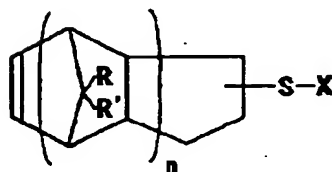
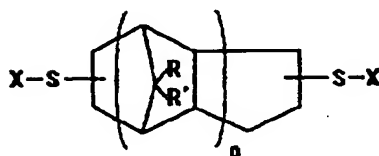
【産業上の利用分野】 本発明は、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定性であり、解像度、回折効率、透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録材料およびホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、フォトポリマーを用いたホログラムの製造方法として、フォトポリマーからなるホログラム記録媒体を放射線の干渉パターンに露光した後、現像液による現像処理を施す方法が提案されている。例えば特公昭 62-22152 号公報においては、担体となるべき重合体に、2 個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体および光重合開始剤とを組み合わせた感

* 【請求項 2】 請求項 1 における、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー (B) が、一般式 (1) で表される化合物のいずれかであることを特徴とするホログラム記録材料。

【化 1】



材を、放射線の干渉パターンに露出する第 1 の工程、該感材を第 1 の溶剤で処理し該感材を膨潤せしめる第 2 の工程、膨潤作用の乏しい第 2 の溶剤で処理し該感材を収縮せしめる第 3 の工程とを具備してなることを特徴とする、フォトポリマーを使ったホログラムの製造方法が開示されている。当該公知技術に従えば、回折効率、解像度及び耐環境特性などの点において優れたホログラムを製造することができるが、感度特性および感光波長領域特性に劣る、あるいはホログラムの製造において湿式処理工程を採用しているなどの製造上の煩雑性、また、溶媒浸漬操作時に生じる空隙やひび割れに起因する現像むらや白化による透明性の低下などの問題が生じるなどの欠点を有していた。

【0003】 一方、ホログラムの製造工程において現像液による現像処理工程を必要とせず、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なホログラム記録材料が、「アブライド・オブティックス」、第 15 巻、第 2 号、534 頁 (1976 年) にて公知技術として知られている。これは、低屈折率のモノマーと高屈折率の非反応性物質との組み合わせからなる。さらに、特開平 3-36582 号公報及び特開平 3-249785 号公報においては、屈折率と重合性の違うアリルモノマーとアクリルモノマーとを組み合わせることを特徴とするホログラム記録材料が開示されている。この公知技術に従えば、高い回折効率の体積位相型ホログ

*

30

40

50

ラムが製造可能であることは、「ホログラフィック・ディスプレイ研究会会報」, 第10巻, 第1号, 3頁(1990年)にて実証されている。しかしながら、これらの公知技術はいずれも、流動性を有するモノマーを主成分として使用しているため、ホログラム露光前に加熱処理をするなどの感光膜の流動性を抑制するための処理を予め行う必要があり、操作が煩雑になったり、膜厚の制御が難しいなどの欠点を有していた。

【0004】また同様に、干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトリソマーを使ったホログラム記録材料(および)あるいはその製造法が開示されている。例えば、特開平2-3081号公報においては、溶媒可溶性の熱可塑性ポリマー、液体エチレン性モノマー、光重合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エレメントが開示されている。該ホログラム記録用光重合性組成物においては、放射線の干渉パターンに対する露出で生ずる屈折率変調を大きくするために、ポリマーあるいはモノマーのどちらか一方が芳香環あるいはハロゲン原子を含む置換基を有する材料の組合わせで構成されている。しかしながら、これら芳香族性あるいはハロゲン原子含有の化合物の使用による、環境中暴露下でのホログラムの黄変性が懸念され、耐候性をより一層向上させる材料、すなわち芳香族またはハロゲン原子を含有する化合物群を使用しないホログラム記録材料が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定性であり、解像度、回折効率、透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録材料およびホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの簡便な製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

【0007】すなわち、本発明の第一の発明は、芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体(A)、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー(B)、可視光増感色素(C)、光重合開始剤

(D)を含むホログラム記録材料であり、第二の発明は、本ホログラム記録材料が、光学的に透明な基材上に感光膜を形成して成るホログラム記録媒体であり、第三の発明は、本ホログラム記録媒体を用いてホログラムを作成するにあたって、該ホログラム記録媒体をホログラム露光したのち、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法である。

【0008】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず、本発明で使用される、芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体(A)を例示する。この主なものとしては、ビニルモノマーの単一重合体または2成

分以上の共重合体があげられ、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、テトラヒドロフルフリールなどの鎖状、分枝状及び環状アルキルの(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチルなどの水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、N, N-ジメチルアミノエチル、N, N-ジエチルアミノエチル、t-ブチルアミノエチルなどのアミノ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基を含有するビニルモノマーの重合体、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレートなどのリン酸基含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルホルマールなどのビニルモノマーの重合体があげられる。また、さらにこれらビニルモノマーの二成分以上の共重合体が挙げられる。

【0009】とくに、本発明において、芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体(A)として好ましいものとしては、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマールがあげられる。

【0010】つぎに、本発明で使用される、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー

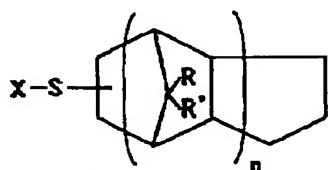
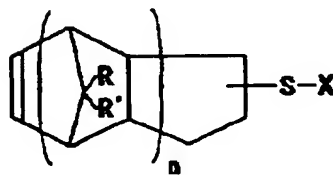
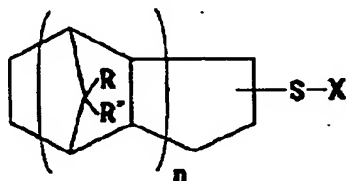
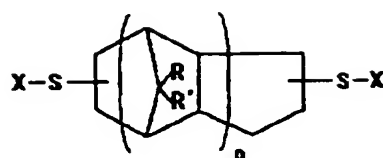
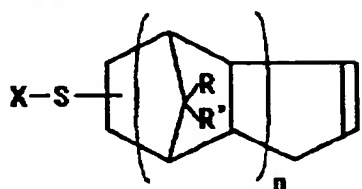
(B)について説明する。ここでいう分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー(B)とは、分子内に、ビナニル基、ボルニル基、イソボルニル基、フェンチニル基等の二環式テルペン骨格やビシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン骨格等のような脂肪族縮合多環構造を有するものを示し、例えば、イソボルニルチオアクリレート、イソボルニルチオメタクリレート、ノルボルニルチオアクリレート、ノルボルニルチオメタクリレート、ボルニルチオアクリレート、ボルニルチオメタクリレート、ビナニルチオアクリレート、ビナニルチオメタクリレートおよびこれらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性されたアクリレートやメタクリレート、アリレートが挙げられる。

【0011】さらに、本発明において、分子内に硫黄原

子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー (B) と
して、特に好ましいものとしては、一般式 (1) *

* [0012]
[化2]

一般式 (1)



(ただし、nは1または2の整数、R、R'は水素原子
もしくはアルキル基、Sは硫黄原子、X、X'はアクリ
ロイル基、メタクリロイル基、アリル基のいずれかを一
つ以上含む重合性置換基を表す) で表される化合物のい
ずれかであることがあげられる。

【0013】このような目的のために適した、分子内に
硫黄原子と脂肪族縮合多環基とを含有するモノマー

(B)としては、例えば、特公平5-11108号公報
に記載されている含イオウメタクリル酸エステル、特開
昭62-283109号公報に記載されているトリシク
ロデカンのエチレンオキシド変性(メタ)アクリル酸単
量体、特開昭63-268707号公報に記載されてい
るトリシクロデカンのエチレンオキシド変性(メタ)ア
クリル酸重合性単量体、特開平5-230013号公報
に記載されている含硫黄アクリル酸エステル等が挙げら
れる。

【0014】これら一連の分子内に硫黄原子と脂肪族縮
合多環基とを含有するモノマー(B)は高い屈折率を有
するため、芳香環または複素環を分子内に有しない高
分子重合体(A)との屈折率差を大きくとることができ、
輻射線の干渉パターンによるホログラム記録を行った
時、高い回折効率を有するホログラムを作成せしめこ
うことができ、また光学的に透明性が高く、且つ黄変性が極め
て低い、形成されたホログラムの耐光性を極めて高
めることが可能となる。

【0015】つぎに、本発明で使用される、可視光増感
色素(C)について説明する。これらは、可視域の光に
対して吸収を持たせ、光に対する活性を高める目的で添
加される。このような可視光増感色素(C)の具体例と

しては、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表
される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等
に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導
体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラ
キノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導
体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリ
ン誘導体、ケトクマリン誘導体、スチリル誘導体、シア
ニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導
体、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導
体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘
導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポ
ルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導
体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィ
リン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フ
タロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導
体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフタ
ロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム
誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピ
ロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロ
ピラン誘導体、有機ルテニウム錯体等が挙げられ、その
他さらに具体的には大河原信ら編、「色素ハンドブック」
(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性
色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三
朗ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシ
ー)に記載の色素および増感剤が挙げられる。これらは
必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわな
い。

【0016】つぎに、本発明で使用される、光重合開始
剤(D)について説明する。可視光増感色素(C)と組

30

40

50

み合わせて組成物とすることによって光に対する活性を高め、極めて高感度なホログラム記録材料とする目的に添加される。

【0017】このような目的に適した光重合開始剤 (D) としては、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 1'-イミダゾールやビス (2, 4, 5-トリフェニル) イミダゾールのようなビスイミダゾール誘導体、N-フェニルグリシンのようなN-アリアルグリシン誘導体、4, 4'-ジアジドカルコンのような有機アジド化合物、特開昭 61-151197 号公報記載のチタノセン類、特開平 3-209477 号公報記載のアルミナート錯体などがあげられる。

【0018】好ましい光重合開始剤 (D) としては、英国特許 1388492 号や特開昭 53-133428 号公報記載のトリス (トリクロロメチル) -2, 4, 6-トリアジンなどの 2, 4, 6-置換トリアジン化合物、特開昭 59-189340 号公報および特開昭 60-76503 号公報記載の 3, 3', 4, 4'-テトラ (tert-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどの有機過酸化物、特開平 1-54440 号、ヨーロッパ特許第 109851 号、ヨーロッパ特許第 126712 号、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. Imag. Sci.)」、第 30 巻、第 174 頁 (1986 年) 記載の金属アレーン錯体、特開昭 63-142345 号公報記載の 1-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフェニルボレートなどの N-アルコキシピリジニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ (p-トリル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのジアリアルヨードニウム塩や、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのスルホニウム塩、テトラフェニルオキソスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどのオキソスルホニウム塩などのオニウム塩などがあげられる。

【0019】中でも、特に好ましい光重合開始剤 (D) としては、特開平 3-704 号公報記載のジフェニルヨードニウム (n-ブチル) トリフェニルボレートなどのヨードニウム有機ホウ素錯体や、ジフェニルフェナシルスルホニウム (n-ブチル) トリフェニルボレート、ジメチルフェナシルスルホニウム (n-ブチル) トリフェニルボレートなどのスルホニウム有機ホウ素錯体などがあげられる。

【0020】また、本発明のホログラム記録材料は保存

時の重合を防止する目的で熱重合禁止剤を添加することが可能である。本発明のホログラム記録材料に添加可能な熱重合禁止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等をあげることができ、これらの熱重合防止剤は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物 100 重量部に対して 0.001 から 5 重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0021】また、本発明のホログラム記録材料はさらに重合をコントロールする目的で、アミンやチオール、ジスルフィド等に代表される重合促進剤や連鎖移動触媒等を添加することが可能である。本発明のホログラム記録材料に添加可能な重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、トリエタノールアミン、N, N-ジエチルアニリン等のアミン類、USP 第 4414312 号や特開昭 64-13144 号記載のチオール類、特開平 2-291561 号記載のジスルフィド類、USP 第 3558322 号や特開昭 64-17048 号記載のチオン類、特開平 2-291560 号記載の O-アシルチオヒドロキサメートや N-アルコキシピリジンチオン類があげられる。本発明のホログラム記録材料はさらに目的に応じて、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、ハレーション防止剤、可塑剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等と混合して使用しても良い。

【0022】本発明で使用のホログラム記録材料は、芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体

(A)、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー (B)、可視光増感色素 (C)、光重合開始剤 (D) を、任意の割合で適当な溶媒中に溶解させ、得られた溶液を、光学的に透明な基材上に感光膜として形成してホログラム記録媒体として使用することが可能である。本発明で使用のホログラム記録材料の各成分の配合比は、全ホログラム記録材料に対して、芳香環および複素環を本質的に分子内に有しない高分子重合体 (A) が好ましくは 10~90 重量%、さらに好ましくは 30~70 重量%、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー (B) が好ましくは 10~90 重量%、さらに好ましくは 30~70 重量%、可視光増感色素 (C) が好ましくは 0.001~10 重量%、さらに好ましくは 0.01~1 重量%、光重合開始剤 (D) が好ましくは 0.001~10 重量%、さらに好ましくは 0.01~1 重量%用いる。また、可視光増感色素 (C) は、光学的に透明な基材上に感光膜として形成してホログラム記録媒体とした時点での、照射用レーザー光に対する透過率が 10% 以上となるように濃度を調整することが好ましい。このような配合比を選ぶことによって、高い回折効率と高い感度特性を有するホログラム記録材料を得ることができる。

【0023】上記のような組成比のホログラム記録材料を適当な溶媒に溶解させ、これをスピンコーター、ロールコーター、ナイフコーターまたはバーコーターなどを用いることによって、直接、ガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルムなどの基材上に感光膜として形成させることにより、ホログラム記録媒体として用いる。ここで得られたホログラム記録媒体は、さらにその感光膜の上に、酸素遮断のための保護層を形成してもよい。保護層は、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールまたはポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック製のフィルムまたは板を貼合わせる。また、ガラス板を貼合わせてもよい。また、保護層と感光膜の間（および）または、基材と感光膜の間に、気密性を高めるために粘着剤または有機溶剤を存在させてもよい。以上のようにして得られたホログラム記録媒体は、振動の影響を受けないようホルダー等に固定した後、He-Cdレーザー、Arイオンレーザー、He-Neレーザー、Krイオンレーザー、ルビーレーザーなどの可視光レーザーを照射し、ホログラム記録を行なう。第1図に光学系の一例を示す。このようにして記録されたホログラムは、未露光部分または露光量の少ない部分の定着のため、光または熱を加えることを必要とする。光は、先に示した可視光レーザーの他、カーボンアーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハイドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプなどの可視光または紫外光を用いる。また、熱は40℃から160℃の間で加熱するのが好ましい。さらに、ホログラム記録された該ホログラムに、光と熱を同時に加えても、光と熱を別々に加えてもよい。また、光または熱を加える前後に、保護層を剥離する操作をおこなってもよい。

【0024】

【作用】本発明で使用するホログラム記録材料は、芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体（A）、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー（B）、可視光増感色素（C）、光重合開始剤（D）を含むことを特徴とする。このホログラム記録材料を用いて作成したホログラム記録媒体にホログラム露光すると、可視光増感色素（C）が、レーザー光を吸収して励起し、これが光重合開始剤（D）の分解を誘発してフリーラジカルを発生し、その結果、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー（B）を重合するものと考えられる。この際、ホログラム露光に応じて、ホログラム記録媒体中で光の干渉が起こるが、干渉作用の強い部位において、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー（B）の重合反応が生じる。ここで、この重合反応によって生じた重合体と、芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体（A）との間で屈折率差が生じ、ホログラムが形成される。

【0025】さらにホログラム露光後、光または熱による後処理工程を加えることにより未反応であった、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー（B）の重合が促進され、化学的に安定な、かつ経時変化のないホログラムが製造される。また、この後処理工程によって、残存していた可視光増感色素（C）が効果的に消色され、ホログラムの透明性を向上させることになる。一方、本発明で使用するホログラム記録材料は、高分子重合体（A）およびモノマー（B）の何れも、その分子内に芳香環または複素環を有しない化合物を使用することを特徴としているため、太陽光などの活性線に対する長時間暴露においても、形成されたホログラムが黄変することがないなどの特長を持つに至った。

【0026】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限り重量部を表わす。

【0027】実施例1

芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体（A）としてポリビニルアセテートを100部、分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー（B）としてジシクロペンタニルジチオチアクリレート（屈折率=1.51）を90部、可視光増感色素（C）として3,3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）を1部、光重合開始剤（D）としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを2.5部、溶剤としてジクロロメタンを1000部からなる感光液を調製した。この感光液を、100×125×3mmのガラス板上に、10ミリアプリケーターを用いて塗布し、50℃のオープン中で10分間乾燥し、ホログラム記録媒体を作成した。乾燥後の感光層の膜厚は29μmであった。これにさらに保護層として、3ミリアプリケーターでポリビニルアルコールの10%水溶液を感光層側に塗布した。このホログラム記録媒体に、図1に示すホログラム作成用光学系を用いて、Arイオンレーザーの488nm光を二光束干渉により、露光量10mJ/cm²でホログラム露光を行った。ホログラム露光を実施した後、更に二光束の一方を遮断してホログラム露光と同じ露光量に晒し、その後100℃オープン中に1時間放置した。回折効率は、日本分光工業（株）製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。表2に、得られたホログラムの回折効率およびブレイバック波長、ならびに保存性および耐光性試験の結果を示した。

比較例として、実施例1と同様な方法で、ジシクロペンタニルジチオアクリレートのかわりに、フェノキシエチルアクリレート（屈折率=1.52）、ラウリルアクリレート（屈折率=1.44）、テトラヒドロフルフリルアクリレート（屈折率=1.46）、シクロヘキシルアクリレート（屈折率=1.46）、トリエチレングリコールジアクリレート（屈折率=1.46）を各々90部含んだ記録媒体を用いて行った。フェノキシエチルアクリレートを用いた場合（比較例1）では、80%の回折効率を有するホログラムが得られたが、フェードメーターによる耐光性試験（25℃、5万ルクス、10日間）で黄変した。また、フェノキシエチルアクリレート以外の例（比較例2～5）ではホログラムは得られなかった。

【0029】実施例2～5

実施例1と同様に、ポリビニルアセテートのかわりに、表1に示した芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体（A）を100部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表2に示す。いずれの場合も良好なホログラムが得られた。

【0030】実施例6～11

*

実施例	芳香環または複素環を分子内に有しない高分子重合体（A）	屈折率	露光量 (mJ/cm ²)
1	ポリビニルアセテート	1.47	10
2	ポリビニルブチラール	1.48	10
3	ポリ（イソブチルメタクリレート）	1.48	15
4	ポリ（イソブチルメタクリレート）／ ポリ（メチルメタクリレート）＝ 90／10の共重合体	1.48	15
5	ポリビニルホルマール	1.47	10

【0032】

※ ※【表2】

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長（nm）	保存性 [*] （日）	耐光性 ^{**} （日）
1	70	485	>180	変化なし
2	60	485	>180	変化なし
3	60	485	>180	変化なし
4	80	485	>180	変化なし
5	70	485	>180	変化なし

^{*}）25℃、60%RH保存下における耐久性

^{**}）フェードメーター（25℃、5万ルクス）に10日間放置

【0033】

【表3】

*実施例1と同様に、ジシクロペンタニルジチオアクリレートのかわりに、表3に示した分子内に硫黄原子および脂肪族縮合多環基を含有するモノマー（B）を90部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表4に示す。いずれの場合も良好なホログラムが得られた。

実施例12～16

実施例1と同様な方法で、3,3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）のかわりに、表5に示した可視光増感色素（C）を1重量部含むホログラム記録媒体を用いてホログラムを作成した。結果を表6に示す。いずれの場合も良好なホログラムが得られた。

実施例17～20

実施例1と同様な方法で、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートのかわりに表7に示した光重合開始剤（D）を2.5重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表8に示す。いずれの場合も良好なホログラムが得られた。

【0031】

【表1】

20

実施例	分子内に硫黄原子および脂肪族 縮合多環基を含有するモノマー (B)	屈折率	露光量 (mJ/cm ²)
6	イソボルニルチオアクリレート	1.49	15
7	ジシクロペンタニル チオアクリレート	1.50	10
8	ジシクロペンタニル チオメタクリレート	1.50	20
9	ジシクロペンタニル ジチオメタクリレート	1.51	20
10	トリシクロペンタニル チオアクリレート	1.52	15
11	トリシクロペンタニル ジチオアクリレート	1.52	10

【0034】

* * 【表4】

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性*	耐光性**
6	50	485	>180	変化なし
7	60	485	>180	変化なし
8	60	485	>180	変化なし
9	70	485	>180	変化なし
10	80	485	>180	変化なし
11	80	485	>180	変化なし

*) 25℃、60%RH保存下における耐久性

**) フェードメーター (25℃、5万ルクス) に10日間放置

【0035】

※ ※ 【表5】

実施例	可視光増感色素 (C)	露光量 (mJ/cm ²)
12	D-スチレンカル	30
13	4,4'-ジメチルアミノカルコン	20
14	4,4'-ビス(ジメチルアミノ)スチレン	20
15	3,3'-ジエチル-2,2'-ジメチル-4,4'-ジニトロ	10
16	2-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3,3-トリメチル-3H-インドリウム-9-イル	10

【0036】

★ ★ 【表6】

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性*	耐光性**
12	70	485	>180	変化なし
13	70	485	>180	変化なし
14	70	485	>180	変化なし
15	70	485	>180	変化なし
16	70	485	>180	変化なし

*) 25℃、60%RH保存下における耐久性

**) フェードメーター (25℃、5万ルクス) に10日間放置

【0037】

☆ ☆ 【表7】

実施例	光重合開始剤 (D)	露光量 (mJ/cm ²)
17	ビス(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート	15
18	ジフェニルヨードニウム-n-ブチルトリフェニルホスホネート	5
19	ジメチルフェニルスルホニウム-n-ブチルトリフェニルホスホネート	8
20	ジフェニルフェニルスルホニウム-n-ブチルトリフェニルホスホネート	6

【0038】

【表8】

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性 [*] (日)	耐光性 ^{**}
17	70	485	>180	変化なし
18	70	485	>180	変化なし
19	70	485	>180	変化なし
20	70	485	>180	変化なし

^{*}) 25℃、60%RH保存下における耐久性

^{**}) フェードメーター (25℃、5万ルクス) に10日間放置

【0039】

【発明の効果】本発明のホログラム記録材料およびホログラム記録用媒体、ならびにそれを用いたホログラムの製造方法を用いることにより、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、高解像度、高回折効率、高透明性を与え、且つ耐光性に優れたホログラムが簡便に製造される。

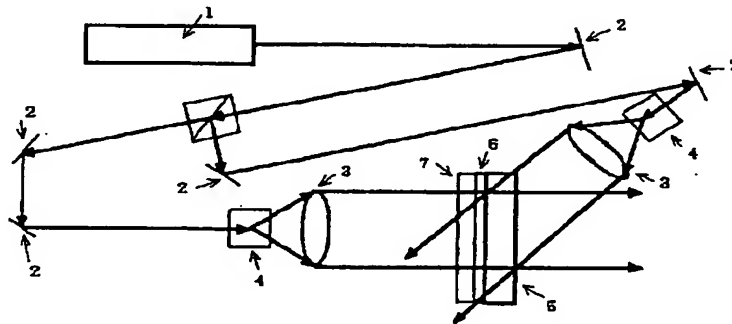
【図面の簡単な説明】

【図1】ホログラム作成用二光束露光装置のブロック図

【符号の説明】

- 10 1:レーザー発振装置
2:ミラー
3:レンズ
4:スペイシャルフィルター
5:基材(ガラス板)
6:ホログラム感光層
7:保護層(ポリビニルアルコール膜)

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 安池 円

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内